

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Dezember 2003 (18.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/103392 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 25/26
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/05941
- (22) Internationales Anmeldedatum:
6. Juni 2003 (06.06.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 25 324.2 6. Juni 2002 (06.06.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ITN NANOVATION GMBH [DE/DE]; Untertürkheimer Strasse 25, 66117 Saarbrücken (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NONNINGER, Ralph [DE/DE]; Rosenstrasse 12, 66123 Saarbrücken (DE). SCHICHEL, Martin [DE/DE]; Richard-Wagner-Strasse 65, 66125 Dudweiler (DE). GÖBBERT, Christian [DE/DE]; Ronnertweg 12, 66292 Riegelsberg (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ANTIMICROBIAL POLYMERIC COATING COMPOSITION

(54) Bezeichnung: ANTIMIKROBIELLE POLYMERE BESCHICHTUNGSZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract: An antimicrobial polymeric coating system comprises core/shell particles, whereby the core comprises nanoscale particles of an inorganic material with a particle size of < 100 nm and the shell is formed from at least one substance with an antimicrobial effect. Preferably applicable are core/shell particles with a core of titanium dioxide and a shell of copper or silver. A permanent protection against bacteria can be produced thus.

(57) Zusammenfassung: Ein antimikrobielles polymeres Beschichtungssystem enthält Kern-Hülle-Teilchen, wobei es sich bei dem Kern um nanoskalige Teilchen eines anorganischen Materials mit einer Teilchengröße < 100 nm handelt und die Hülle von mindestens einer Substanz mit antimikrobieller Wirkung gebildet wird. Bevorzugt verwendbar sind Kern-Hülle-Teilchen mit einem Kern aus Titandioxid und einer Hülle aus Kupfer oder Silber. Auf diese Weise kann ein permanenter Schutz gegen Bakterien bereitgestellt werden.

BeschreibungAntimikrobielle polymere Beschichtungszusammensetzung

5

Die Erfindung betrifft eine antimikrobielle polymere Beschichtungszusammensetzung, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie die mit ihr beschichteten Gegenstände.

- 10 Täglich sind Menschen Millionen von Mikroorganismen wie Bakterien, Pilzen und Sporen ausgesetzt. Man findet sie auf nahezu jeder Oberfläche wie zum Beispiel auf Lebensmitteln, in Klima- und Belüftungssystemen oder sogar auf Zahnbürsten. Viele dieser Mikroorganismen sind nützlich bzw. sogar notwendig. Dennoch gibt es neben den harmloseren
- 15 Vertretern auch krankheitsverursachende oder sogar tödliche Bakterien, Pilze und Sporen.

- Durch den täglichen Umgang mit anderen Menschen und den Kontakt mit Gegenständen, die andere benutzt haben, beispielsweise Türgriffe,
- 20 sanitäre Einrichtungen, Lichtschalter oder Wasserhähne, können Mikroorganismen übertragen werden. Besonders in öffentlichen Gebäuden und vor allem in Krankenhäusern ist man dieser Gefahr verstärkt ausgesetzt. Neben diesen gesundheitsschädlichen Gefahren verursachen Mikroorganismen (z. B. Schimmelpilze im Sanitärbereich) auch einen erheb-
- 25 lichen materiellen Schaden, der sich auf mehrere Millionen Euro im Jahr beziffert.

- Seitdem die Menschheit sich mit diesem Problem das erste Mal konfrontiert sah, wurden antibakteriell wirkende Stoffe verwendet, um die Gefahr durch Mikroorganismen zu minimieren. So wurde erkannt, daß
- 30

chemische Substanzen oder die Verwendung physikalischer Vorgänge den Wachstumsprozeß von Bakterien kritisch beeinflussen:

- physikalische Methoden: Hitze, Kälte, Strahlung, Ultraschall etc.
- 5 - chemische Methoden: Halogene, organische Verbindungen und Farbstoffe, giftige Gase, Metalle etc.

Obwohl in den meisten Fällen chemische und physikalische Methoden außerordentlich effektiv bei der Zerstörung von Mikroorganismen sind,
10 so haben sie doch nur einen kurzzeitigen Effekt, fördern die Entstehung von Resistenzen und sind unter Umständen für manche Anwendungen nicht geeignet, da sie zur Zerstörung der zu schützenden Oberflächen führen. Den größten Nachteil stellt allerdings, gerade bei chemischen, organischen Substanzen, die Gefährlichkeit bzw. Giftigkeit für menschi-
15 che Zellen dar. Bestimmte Substanzen, wie z. B. Formaldehyd, welches viele Jahre als Desinfektionsmittel Anwendung fand, stehen inzwischen im Verdacht, Krebs zu verursachen oder extrem umweltschädlich zu sein.

20 Die angesprochenen Nachteile wie Schädlichkeit für Menschen, Resistenzbildung und Unbeständigkeit gegenüber chemischen Einflüssen zeigen bestimmte Schwermetallionen, wie z. B. Silber oder Kupfer und deren organische Verbindungen nicht. Diese Verbindungen sind bekannt für ihre schädliche Wirkung auf Mikroorganismen (z. B. Silber-Tafel-
25 geschirr), weisen dabei aber keine Giftigkeit für den menschlichen Organismus auf.

Auch ein organisches Beschichtungsmaterial, wie z. B. ein wasserbasierter Acryllack, oder alle dem Fachmann bekannten organischen Be-
30 schichtungsmaterialien, lassen sich durch die Zugabe von Silberverbindungen antimikrobiell ausstatten. Da sich die Silbersalze aber unter Raumbedingungen bereits sehr schnell aus dem Beschichtungsmaterial

wieder auswaschen lassen, tritt das Problem auf, daß diese Beschichtungssysteme nur eine sehr kurzfristige Wirkung zeigen.

5 Dementsprechend stellt sich die Aufgabe, ein Beschichtungssystem zur Verfügung zu stellen, das die geschilderten Nachteile vermeidet oder doch beträchtlich verringert. Insbesondere soll ein Beschichtungssystem zur Verfügung gestellt werden, bei dem ein langandauernder und damit quasi permanenter Schutz gegen Bakterien bereitgestellt wird. Dabei soll das Beschichtungssystem auf vergleichbar einfache
10 fache Weise hergestellt und appliziert werden können.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die Beschichtungszusammensetzung mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und durch das Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 15. Bevorzugte Ausführungen dieser Zusammensetzung und dieses Verfahrens sind in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 14 bzw. 16 bis 19 dargestellt. Anspruch 20 definiert einen mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung beschichteten Gegenstand. Die Ansprüche 21 bis 26 zeigen bevorzugte Anwendungen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung. Der Wortlaut sämtlicher Ansprüche
20 wird hiermit durch Bezugnahme zum Inhalt dieser Beschreibung gemacht.

Bei der erfindungsgemäßen antimikrobiellen polymeren Beschichtungszusammensetzung handelt es sich vorzugsweise um einen antimikrobiellen Lack. Dabei enthält die Zusammensetzung erfindungsgemäß Kern-Hülle-Teilchen (Core-Shell-Teilchen) mit einem sogenannten Kern und mindestens einer sogenannten Hülle. Bei dem Kern handelt es sich um nanoskalige Teilchen eines anorganischen Materials mit einer Teilchengröße < 100 nm, und die Hülle wird von mindestens einer Substanz mit antimikrobieller Wirkung gebildet. Insbesondere handelt es sich bei
30 der Substanz mit antimikrobieller Wirkung um ein Metall mit antimikrobieller Wirkung oder sogenannter oligodynamischer Wirkung.

An dieser Stelle soll hervorgehoben werden, daß die Größe der Kernteilchen mit $< 100 \text{ nm}$ für die erfindungsgemäß eintretenden Wirkungen von großer Bedeutung ist. Die erfindungsgemäß eingesetzten Kernteilchen liegen nicht einfach im Sub- μm -Bereich, d. h. entweder knapp unter $1 \mu\text{m}$ oder im Bereich einiger $100 \mu\text{m}$, sondern definitiv im echten nanoskaligen Bereich, wie er mit der Angabe $< 100 \text{ nm}$ definiert ist.

Die anorganischen Materialien, die als Kernteilchen eingesetzt werden können, werden später in der Beschreibung noch weiter erläutert. Es soll jedoch bereits jetzt darauf hingewiesen werden, daß sich als Kernteilchen insbesondere nanoskalige Teilchen von anorganischen Materialien mit Halbleitereigenschaften eignen. Solche Halbleitermaterialien mit Bandlücken vorzugsweise zwischen 2 eV und 5 eV können durch UV-Anregung Elektronen-Loch-Paare bilden. Die gebildeten Elektronen wandern an die Oberfläche der Kernteilchen und reduzieren die sich dort befindenden Substanzen, insbesondere die sich dort befindenden Metallionen. Durch diesen Prozeß scheidet sich an der Oberfläche der Kernteilchen beispielsweise ein Metallfilm bzw. eine Metallschicht ab. Bevorzugte Halbleitermaterialien mit entsprechenden Bandlücken sind Titandioxid und Ceroxid. Die geschilderten Eigenschaften sind auch für die Wirkungsweise der erfindungsgemäßen Zusammensetzung insgesamt von Bedeutung, wie später nochmals dargestellt wird.

Die erfindungsgemäß eingesetzten anorganischen Materialien können weitgehend frei gewählt werden. Es handelt es sich dabei insbesondere um ein nanoskaliges Oxid-, Sulfid, Carbid- oder Nitridpulver. Nanoskalige Oxidpulver sind bevorzugt. Es können alle Pulver eingesetzt werden, die üblicherweise für das Pulversintern verwendet werden. Beispiele sind (gegebenenfalls hydratisierte) Oxide wie ZnO , CeO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , CdO , SiO_2 , TiO_2 , In_2O_3 , ZrO_2 , Yttrium-stabilisiertes ZrO_2 , Al_2O_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cu_2O , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , V_2O_5 , MoO_3 , oder WO_3 , aber auch Phosphate, Silikate, Zirkonate, Aluminate und Stannate, Sulfide wie CdS , ZnS , PbS und Ag_2S , Carbide wie WC , CdC_2 oder SiC , Nitride wie

BN, AlN, Si₃N₄ und Ti₃N₄, entsprechende Mischoxide wie Metall-Zinn-Oxide, z. B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), Antimon-Zinn-Oxid, Fluor-dotiertes Zinnoxid und Zn-dotiertes Al₂O₃, Leuchtpigmente mit Y- oder Eu-haltigen Verbindungen, oder Mischoxide mit Perowskitstruktur wie BaTiO₃,
5 PbTiO₃ und Bleizirkontitanat (PZT). Weiterhin können auch Mischungen der angegebenen Pulverteilchen eingesetzt werden.

Im Fall der Umhüllung des nanoskaligen anorganischen Materials mit einem antimikrobiell wirksamen Metall als Hülle werden als Kern bevor-
10 zugt nanoskalige Teilchen eingesetzt, bei denen es sich um ein Oxid, Oxidhydrat, Chalkogenid, Nitrid oder Carbid von Si, Al, B, Zn, Zr, Cd, Ti, Ce, Sn, In, La, Fe, Cu, Ta, Nb, V, Mo oder W, besonders bevorzugt von Fe, Zr, Al, Zn, W, und Ti handelt. Besonders bevorzugt werden Oxide eingesetzt. Bevorzugte nanoskalige, anorganische Feststoffteilchen sind
15 Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Titanoxid, Eisenoxid, Ceroxid, Indiumzinn-oxid, Siliciumcarbid, Wolframcarbid und Siliciumnitrid.

Grundsätzlich lassen sich die unterschiedlichsten Substanzen mit anti-
mikrobieller Wirkung als Hüllenmaterial für die Kern-Hülle-Teilchen in
20 der erfindungsgemäßen Zusammensetzung einsetzen. Es ist jedoch bevorzugt, wie eingangs bereits ausgeführt, daß es sich bei solchen Substanzen um Metalle (oder deren Verbindungen) mit einer entsprechenden antimikrobiellen, beispielsweise oligodynamischen Wirkung handelt. Besonders hervorzuheben sind hier die Metalle Kupfer und insbesonde-
25 re Silber, deren entsprechende Wirkung bereits seit längerem bekannt ist.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Kern-Hülle-Teilchen besitzen die nanoskaligen Teilchen, die den Kern bilden (anorganisches Material),
30 vorzugsweise eine Teilchengröße zwischen 5 nm und 50 nm, insbesondere zwischen 5 nm und 20 nm.

Die Kern-Hülle-Teilchen selbst sind vorzugsweise ebenfalls nanoskalig und besitzen eine (durchschnittliche) Teilchengröße zwischen 5 nm und 100 nm, vorzugsweise zwischen 10 nm und 50 nm. Innerhalb des letztgenannten Bereiches sind (durchschnittliche) Teilchengrößen zwischen
5 20 nm und 45 nm weiter bevorzugt.

Bevorzugte Schichtstärken für die Hülle liegen zwischen 0,1 nm und 20 nm, insbesondere zwischen 1 nm und 10 nm. Bei der Erfindung können Schichtstärken (Coatingdicken) zwischen 0,1 nm und 2 nm problemlos
10 realisiert sein.

Es versteht sich, daß die Erfindung nicht auf die Verwendung von Kern-Hülle-Teilchen mit einem Kern und nur einer Hüllschicht beschränkt ist. Je nach gewünschter Anwendung können auf ein Kernmaterial, vorzugsweise nacheinander, zwei oder mehr Hüllschichten aufgebracht werden.
15

Das den Hauptbestandteil der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung bildende Polymermaterial ist bei der Erfindung grundsätzlich frei wählbar. Dementsprechend können die unterschiedlichsten Basismaterialien bzw. Bindemittel, insbesondere Pulverlacke, Wasserlacke, Zweikomponentensysteme oder Silikatfarben, für entsprechende Polymere oder Lacke eingesetzt werden. Auf diese Weise lassen sich dann Beschichtungszusammensetzungen auf Lösungsmittelbasis oder
20 auf Wasserbasis herstellen, die dann entweder mit üblichen Lösungsmitteln/Verdünnern oder mit Wasser mischbar sind.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Beschichtungszusammensetzungen, bei denen das Polymermaterial oder Lacksystem mit Wasser mindestens teilweise mischbar ist. Man kann also hier von Beschichtungszusammensetzungen auf Wasserbasis sprechen. Besonders bevorzugt sind hier Zusammensetzungen auf Acrylharzbasis, insbesondere erfindungsgemäße antimikrobiell wirkende Acryllacke, und
30

auf Polyurethanbasis, insbesondere Polyurethandispersionen. Es ist auch möglich Zusammensetzungen auf Basis eines Pulverlackes zu verwenden.

- 5 Die in der Zusammensetzung enthaltene Menge an Kern-Hülle-Teilchen ist bei der Erfindung grundsätzlich frei wählbar. Auf der einen Seite will man natürlich eine besonders gute antimikrobielle Wirkung bereitstellen und deshalb im Grundsatz höhere Gehalte anstreben. Andererseits wird zum anderen aus Kostengründen eine möglichst geringe Menge an
- 10 Kern-Hülle-Teilchen in der Zusammensetzung erwünscht sein. Bevorzugte Mengen an Kern-Hülle-Teilchen in der Zusammensetzung liegen zwischen 0,1 Gew.-% und 15 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,25 Gew.-% und 10 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt liegen die Mengen an Kern-Hülle Teilchen in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung
- 15 zwischen 2 Gew.-% und 4 Gew.-%.

Die Erfindung läßt sich im Zusammenhang mit der entsprechenden Beschichtungszusammensetzung auch so beschreiben, daß nanoskalige Kernteilchen (< 100 nm) als Trägersubstanz für die antimikrobiell wir-

20 kende Hüllenkomponente genutzt werden. Zunächst wird die Oberfläche der nanoskaligen Kernteilchen (vorzugsweise Titandioxid) mit einem dünnen Film der antimikrobiell wirkenden Substanzen (vorzugsweise Silber) belegt. Aufgrund der weit unterhalb des Sub-µm-Bereichs liegenden Teilchengrößen und der damit sehr großen mittleren spezifischen

25 Oberfläche von mehr als 200 m²/g wird eine enorme Menge an antimikrobieller Substanz immobilisiert und damit eine sehr große antimikrobiell wirkende Oberfläche zur Verfügung gestellt. Die zu Kern-Hülle-Teilchen modifizierten nanoskaligen Kernteilchen werden dann durch Vermischen, insbesondere über übliche kolloidchemische Methoden, homo-

30 gen in einem organischen Polymersystem/Lacksystem, wie einem handelsüblichen Acryllack, verteilt. Dadurch wird eine homogene Verteilung des antimikrobiellen Wirkstoffs in der Zusammensetzung/im Lack gewährleistet. Wird nun in einem Folgeschritt ein Gegenstand bzw.

Substratwerkstoff, der aus jedem beliebigen Material wie Kunststoff, Metall, Keramik oder Glas bestehen kann, mit dieser modifizierten Zusammensetzung, beispielsweise dem modifizierten Acryllack beschichtet, so zeichnet sich dieser Gegenstand/Substratwerkstoff durch einen permanenten Schutz gegen Bakterien aus.

Der beschriebene permanente Schutz gelingt, da die mit der Substanz (Silber) beschichteten Nanoteilchen statistisch und homogen verteilt auch an der Oberfläche der applizierten Schicht liegen und dort bei Bedarf wirken. Wird nun ein Teil der Oberflächenschicht, z. B. durch Umwelteinflüsse beschädigt, abgetragen oder beispielsweise abgerieben, so besitzt der nun (neu) an der Oberfläche liegende Teil der Beschichtung exakt die gleichen antimikrobiellen Eigenschaften wie der abgetragene Teil der Beschichtung. Durch diese Depotwirkung wird ein permanenter Schutz auf allen Arten von Oberflächen gewährleistet.

Bei der Verwendung von einem anorganischen Material mit Halbleitereigenschaften als Kernteilchen, insbesondere von Titandioxid als Material, kommen die geschilderten Vorteile in besonderer Weise zum Tragen. Bei den erfindungsgemäß definierten Teilchengrößen für die Kernteilchen von < 100 nm oder bevorzugt kleiner, beispielsweise < 30 nm, ist Titandioxid photokatalytisch aktiv. Über das sich so aufbauende Redoxsystem Ag^+/Ag und $\text{TiO}_2 \text{ e}^-/\text{TiO}_2$ erfolgt eine kontrollierte und langanhaltende Abgabe von Silberionen im Beschichtungssystem/Lack. Dies unterstützt die ohnehin vorhandene permanente antimikrobielle Wirkung des Beschichtungssystems.

Weiter ist als erfindungsgemäßer Vorteil hervorzuheben, daß sich das Beschichtungssystem in sehr einfacher Weise verarbeiten läßt, beispielsweise durch übliche Sprüh-, Schleuder- oder Tauchverfahren. All dies ermöglicht die Herstellung von neuen Beschichtungen mit einer kontinuierlichen Langzeitwirkung über mehrere Jahre hinaus, wenn übli-

che Beschichtungssysteme mit üblichen Trägermaterialien bereits lange ihre antimikrobielle Wirkung verloren haben.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemä-
5 ßen Beschichtungszusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, daß die beschriebenen Kern-Hülle-Teilchen nach ihrer Herstellung, gegebenenfalls nach Lagerung, mit einem Polymermaterial, insbesondere einem organischen Polymermaterial vermischt werden. Um eine homogene Verteilung der Kern-Hülle-Teilchen in diesem Polymermaterial zu ge-
10 währleisten, wird vorzugsweise mit üblichen Methoden homogenisiert.

Vorzugsweise erfolgt die Herstellung der Kern-Hülle-Teilchen dadurch, daß die nanoskaligen Kernteilchen mit einer Teilchengröße < 100 nm eingesetzt werden und auf diese den Kern bildenden Teilchen in Lösung
15 oder in Suspension durch eine strahlungsinduzierte Redoxreaktion mindestens ein Metall als Hülle aufgebracht wird. Die Redoxreaktion wird dabei vorzugsweise durch UV-Strahlung induziert. Wie bereits erläutert, wird es sich bei dem Metall vorzugsweise um Kupfer oder insbesondere um Silber handeln.

20 Bei dem geschilderten Verfahren wird vorzugsweise das für die Herstellung der Lösung oder der Suspension verwendete Lösungsmittel nach dem Aufbringen der Hülle wieder entfernt. Dann kann das durch das Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Pulver calciniert werden. Unter
25 Calcinieren soll hier das Erhitzen der pulverförmigen Materialien bis zu einem bestimmten Zersetzungsgrad verstanden werden, wobei das in den Materialien enthaltene Kristallwasser mindestens teilweise oder vorzugsweise vollständig entfernt wird.

30 Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Lack kann, wie bereits geschildert, in unterschiedlicher Weise weiterverarbeitet und verwendet werden, beispielsweise durch Sprühen, Tauchen oder Schleudern. Je nach verwendeter Basis (Bindemittel) der Zusammensetzung

erfolgt die Fertigstellung, beispielsweise das Aushärten, der Beschichtung auf unterschiedliche Weise. So ist es bevorzugt bei Temperaturen zwischen 50 °C und 200 °C, insbesondere zwischen 80 °C und 150 °C, auszuhärten. Es ist auch möglich, die Aushärtung durch eine UV-Ver-
5 netzung zu bewirken. Je nach Auftragungsart können die erhaltenen Dicken der Beschichtungen unterschiedlich groß sein, wobei grundsätzlich möglichst geringe Schichtdicken angestrebt werden. So ist es bevorzugt, wenn die Schichtdicken der endgültig erhaltenen Beschichtung zwischen 0,5 µm und 50 µm, insbesondere zwischen 2 µm und 10 µm, liegen.

10

Wie eingangs erwähnt, läßt sich die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung für die unterschiedlichsten Einsatzzwecke, bei denen eine antimikrobielle Wirkung erwünscht ist, verwenden. Hervorgehoben werden sollen hier der Einsatz bei den unterschiedlichsten Dämmmaterialien, die für einen bakteriellen Angriff besonders gefährdet sind. Hier
15 können insbesondere Isolationsmaterialien, wie sie für die Ummantelung von Rohren und dergleichen Verwendung finden, genannt werden. Insbesondere ist die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung bei elastomeren Dämmmaterialien von Vorteil.

20

Weiterhin von Vorteil ist die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung bei sogenannten technischen Isolierungen, wie sie für die Isolierung von Rohrleitungen, beispielsweise Heizungsrohren, von Ventilen und von Kanälen verwendet werden. Bevorzugt zu nennen sind auch
25 alle thermischen und/oder akustischen Dämmungen und Dämmmaterialien, wie sie für viele Anwendungszwecke eingesetzt werden. Schließlich sollen hier noch die sogenannten technischen Schäume als bevorzugte zu beschichtenden Substrate genannt werden. Hier handelt es sich bekanntlich um Gebilde aus gasgefüllten Zellen, die über sogenannte Zellstege begrenzt und miteinander verbunden sind. Wie die anderen ge-
30 nannten Materialien und Gegenstände können diese Schäume oder Schaumstoffe ebenfalls mit der erfindungsgemäßen antimikrobiellen po-

lymeren Beschichtungszusammensetzung versehen, insbesondere beschichtet, sein.

Weiter zu nennen sind Beschichtungen von Klimaanlage, Kondensern, Kühlschränken und anderen Kühlaggregaten sowie deren Teile. Weiter hervorzuheben ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung als Anstrichfarben für Seefahrzeuge (zivil oder militärisch) und für den Holzschutz.

Außerdem ist die Beschichtung von Substraten, vorzugsweise aus Metall, Kunststoff oder Keramik, in Hygieneeinrichtungen, Krankenhäusern und in der Lebensmittelindustrie zu erwähnen. Hier sind insbesondere häufig kontaktierte Gegenstände, die leicht Infektionserreger übertragen können, wie Türklinken, Sanitärarmaturen, Schalter und Griffe zu nennen. Bei derartigen Beschichtungen hat sich die Verwendung einer Beschichtungszusammensetzung in Form von Pulverlacken als besonders vorteilhaft erwiesen.

Die beschriebenen und weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der jetzt folgenden Beschreibung von Beispielen in Verbindung mit den Ansprüchen. Dabei können die einzelnen Merkmale der Erfindung jeweils für sich allein oder in Kombination miteinander verwirklicht sein.

Beispiele

Beispiel 1

Zur Herstellung erfindungsgemäß verwendbarer Kern-Hülle-Teilchen mit einem Kern aus Titandioxid und einer Hülle aus Silber wird wie folgt vorgegangen. Dabei wird das Silber zunächst in Form von Ionen auf der Titandioxid-Oberfläche adsorbiert und dann durch Elektronen, welche durch UV-Strahlung induziert werden, reduziert. Die Schichtdicke des

Silbers kann dabei durch die Konzentration der Silberionen in der Suspension/Lösung und durch die Intensität und Dauer der UV-Behandlung gesteuert werden.

- 5 Im konkreten Beispiel wird eine Menge von 1 g nanoskaligem Titandioxid-Pulver (Titandioxid P 25, Degussa, Deutschland) in einer salzsaurer wäßrigen Lösung (pH-Wert = 2) unter stetigem Rühren suspendiert. Dieser Suspension wird Silbernitrat als leicht wasserlösliches Silbersalz hinzugefügt, wobei die Menge an Silbernitrat in Abhängigkeit von der
10 gewünschten Schichtdicke der Silber-Hüllschicht gewählt wird. Danach wird die Suspension 10 min unter stetigem Rühren mit einer UV-Lampe (ohne Filter, Leistung zwischen 80 und 120 Watt) bestrahlt. Im Anschluß daran erfolgt die Aufarbeitung des silberbeschichteten Titandioxids durch Zentrifugieren, Waschen mit Wasser oder Dialysieren über eine
15 semipermeable Membran.

Bei der gewählten Bestrahlungszeit von 10 min können in Abhängigkeit von der Konzentration der Silberionen die folgenden Schichtstärken erhalten werden:

- | | | | |
|----|---|----------------------|---------------------|
| 20 | - | 0,01 mol Silberionen | Schichtdicke 0,1 nm |
| | - | 0,12 mol Silberionen | Schichtdicke 1 nm |
| | - | 0,32 mol Silberionen | Schichtdicke 2 nm |

- Wie eingangs erwähnt kann die Schichtdicke der Silberschicht auch
25 durch die Bestrahlungsdauer variiert werden. Geht man von 1 g Titandioxid und einer Silberionen-Konzentration von 0,12 mol aus, dann wirkt sich die Dauer der UV-Bestrahlung wie folgt aus:

- | | | | |
|----|---|---------------------|--------------------------|
| | - | 1 min UV-Strahlung | Schichtdicke ca. 0,15 nm |
| | - | 5 min UV-Strahlung | Schichtdicke ca. 0,65 nm |
| 30 | - | 10 min UV-Strahlung | Schichtdicke ca. 1 nm |

Die so erhaltenen Kern-Hülle-Teilchen werden als 30 Gew.-% dicke, wäßrige Paste bereitgestellt.

Dann werden 3 g dieser Paste in 100 ml eines kommerziell verfügbaren Acryllacks (Klarlack, Fa. Faust) eingerührt und homogenisiert. Es wird ein modifizierter Acryllack mit hervorragenden mikrobiellen Eigenschaften erhalten. Dieser kann in beliebiger Weise (Sprühen, Tauchen oder Schleudern) auf ein beliebiges Kunststoffsubstrat aufgebracht werden. Vor Aufbringen der Beschichtung kann die Oberfläche des Kunststoffes durch Auftrag eines Primers oder durch Corona-Behandlung in üblicher Weise aktiviert werden.

10

Beispiel 2

In identischer Weise wie bei Beispiel 1 werden Kern-Hülle-Teilchen mit einem Kern aus Titandioxid und einer Hülle aus Kupferionen hergestellt. Dabei wird das Kupfer als Kupferchlorid-Lösung (Fa. VWR International GmbH, Darmstadt) eingesetzt.

Auch hier wird eine 30 Gew.-%ige, wäßrige Paste bereitgestellt, die in gleicher Menge wie in Beispiel 1 in einer gleichen Menge Acryllack eingerührt und homogenisiert wird. Die Weiterverarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1 mit gleichem Erfolg.

25 Beispiel 3

In identischer Weise wie bei Beispiel 1 werden Kern-Hülle-Teilchen mit einem Kern aus Titandioxid und einer Hülle aus Kupferionen hergestellt. Dabei wird das Kupfer als Kupferchlorid-Lösung (Fa. VWR International GmbH, Darmstadt) eingesetzt.

30

Dann werden 3 g dieser Probe in 1000 ml Ethylenglycol eingerührt und homogenisiert. Diese Mischung wird mit Isocyanat zu einem Polyurethan

polymerisiert. Der so erhaltene Pulverlack wird auf ein beliebiges Substrat, vorzugsweise auf Metall, Kunststoff oder Holz, aufgetragen.

Patentansprüche

1. Antimikrobielle polymere Beschichtungszusammensetzung, insbesondere antimikrobieller Lack, enthaltend Kern-Hülle-Teilchen mit einem sogenannten Kern und mindestens einer sogenannten Hülle, wobei
 - es sich bei dem Kern um nanoskalige Teilchen eines anorganischen Materials mit einer Teilchengröße < 100 nm handelt, und
 - die Hülle von mindestens einer Substanz mit antimikrobieller Wirkung, insbesondere von mindestens einem Metall mit antimikrobieller Wirkung gebildet ist.
2. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Material Halbleitereigenschaften besitzt.
3. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem anorganischen Material um ein nanoskaliges Oxid-, Sulfid-, Carbid- oder Nitridpulver handelt.
4. Beschichtungszusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem anorganischen Material um ein nanoskaliges Oxidpulver handelt.
5. Beschichtungszusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem anorganischen Material um Titandioxid (TiO_2) handelt.

6. Beschichtungszusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Metall um Silber oder Kupfer handelt.
7. Beschichtungszusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die nanoskaligen Teilchen, die den Kern bilden, eine Teilchengröße zwischen 5 nm und 50 nm, vorzugsweise zwischen 5 nm und 20 nm, besitzen.
8. Beschichtungszusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kern-Hülle-Teilchen eine Teilchengröße zwischen 5 nm und 100 nm, vorzugsweise zwischen 10 nm und 50 nm, insbesondere zwischen 20 nm und 45 nm, besitzen.
9. Beschichtungszusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicke der Hülle zwischen 0,1 nm und 20 nm, vorzugsweise zwischen 1 nm und 10 nm, beträgt.
10. Beschichtungszusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine mit Wasser mischbare Beschichtungszusammensetzung handelt.
11. Beschichtungszusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine Beschichtungszusammensetzung auf Basis von Acrylharzen oder auf Basis von Polyurethan handelt.
12. Beschichtungszusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine

Beschichtungszusammensetzung auf Basis eines Pulverlackes handelt.

13. Beschichtungszusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kern-Hülle-Teilchen in der Zusammensetzung in Mengen zwischen 0,1 Gew.-% und 15 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen zwischen 0,25 Gew.-% und 10 Gew.-%, und insbesondere bevorzugt in Mengen zwischen 2 Gew.-% und 4 Gew.-%, enthalten sind.
14. Beschichtungszusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Schicht auf einem Substrat vorliegt.
15. Verfahren zur Herstellung einer antimikrobiellen polymeren Beschichtungszusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Kern-Hülle-Teilchen mit einem Kern aus nanoskaligen Teilchen eines anorganischen Materials mit einer Teilchengröße < 100 nm und einer Hülle aus mindestens einer Substanz mit antimikrobieller Wirkung mit einem organischen Polymermaterial vermischt, vorzugsweise homogenisiert, werden.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Kern-Hülle-Teilchen nanoskalige Teilchen eines anorganischen Materials mit einer Teilchengröße < 100 nm als Kern eingesetzt werden, und auf diese den Kern bildenden Teilchen in Lösung oder in Suspension durch eine strahlungsinduzierte Redoxreaktion mindestens ein Metall als Hülle aufgebracht wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Redoxreaktion durch UV-Strahlung induziert wird.
18. Verfahren nach Anspruch 16 oder Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Metall um Kupfer oder Silber handelt.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Aufbringen der Hülle das Lösungsmittel entfernt und vorzugsweise das so erhaltene Pulver calciniert wird.
20. Gegenstand, dadurch gekennzeichnet, daß er mindestens teilweise, vorzugsweise vollständig, mit der Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14 beschichtet ist.
21. Verwendung der Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Beschichtung von Dämmmaterialien und Dämmstoffen, insbesondere elastomeren Dämmmaterialien und Dämmstoffen.
22. Verwendung der Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Beschichtung von sogenannten technischen Isolierungen, von technischen Schäumen oder von thermischen und/oder akustischen Dämmungen handelt.
23. Verwendung der Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Beschichtung von Klimaanlageanlagen und Kälteaggregaten sowie deren Teilen.
24. Verwendung der Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14 als Anstrich bei Seefahrzeugen.

25. Verwendung der Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14 als Holzschutzbeschichtung.
26. Verwendung der Beschichtungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Beschichtung von Substraten in Hygieneeinrichtungen, Krankenhäusern und in der Lebensmittelindustrie.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 03/05941

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A01N25/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | WO 99 21934 A (MULVANEY PAUL CHARLES ; UNIV MELBOURNE (AU); LIZ MARZAN LUIS MANUEL) 6 May 1999 (1999-05-06) the whole document | 1-26 |
| X | WO 99 46351 A (AVERITT RICHARD D ; HALAS NANCY J (US); OLDENBURG STEVEN J (US); WM) 16 September 1999 (1999-09-16) the whole document | 1-26 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents:**

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 July 2003

Date of mailing of the international search report

30/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertrand, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Publication No

PCT/EP 03/05941

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9921934 | A | 06-05-1999 | AU 749946 B2 | 04-07-2002 |
| | | | AU 1010799 A | 17-05-1999 |
| | | | WO 9921934 A1 | 06-05-1999 |
| | | | EP 1034234 A1 | 13-09-2000 |
| | | | JP 2001520937 T | 06-11-2001 |
| | | | US 6548168 B1 | 15-04-2003 |
| WO 9946351 | A | 16-09-1999 | US 6344272 B1 | 05-02-2002 |
| | | | AU 2994799 A | 27-09-1999 |
| | | | CA 2329436 A1 | 16-09-1999 |
| | | | EP 1062291 A1 | 27-12-2000 |
| | | | US 2002187347 A1 | 12-12-2002 |
| | | | WO 9946351 A1 | 16-09-1999 |
| | | | US 2002169235 A1 | 14-11-2002 |
| | | | US 6428811 B1 | 06-08-2002 |
| | | | US 2001002275 A1 | 31-05-2001 |

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Internationale Patentsymbole

PCT/EP 03/05941

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A01N25/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | WO 99 21934 A (MULVANEY PAUL CHARLES ; UNIV MELBOURNE (AU); LIZ MARZAN LUIS MANUEL) 6. Mai 1999 (1999-05-06) das ganze Dokument | 1-26 |
| X | WO 99 46351 A (AVERITT RICHARD D ; HALAS NANCY J (US); OLDENBURG STEVEN J (US); WM) 16. September 1999 (1999-09-16) das ganze Dokument | 1-26 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Juli 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/07/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertrand, F

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu den Patentfamilie gehören

Internationales Zeichen

PCT/EP 03/05941

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 9921934 A | 06-05-1999 | AU 749946 B2 | 04-07-2002 |
| | | AU 1010799 A | 17-05-1999 |
| | | WO 9921934 A1 | 06-05-1999 |
| | | EP 1034234 A1 | 13-09-2000 |
| | | JP 2001520937 T | 06-11-2001 |
| | | US 6548168 B1 | 15-04-2003 |
| WO 9946351 A | 16-09-1999 | US 6344272 B1 | 05-02-2002 |
| | | AU 2994799 A | 27-09-1999 |
| | | CA 2329436 A1 | 16-09-1999 |
| | | EP 1062291 A1 | 27-12-2000 |
| | | US 2002187347 A1 | 12-12-2002 |
| | | WO 9946351 A1 | 16-09-1999 |
| | | US 2002169235 A1 | 14-11-2002 |
| | | US 6428811 B1 | 06-08-2002 |
| | | US 2001002275 A1 | 31-05-2001 |